

УДК 538.9

О РАЗРУШЕНИИ ПСЕВДОГРАФЕНОВ

© 2020 г. А. Л. Колесникова^{a,b}, М. А. Рожков^a, А. Е. Романов^{a,c,*}

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

^b Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Россия

^c ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: alexey.romanov@niuitmo.ru

Поступила в редакцию 08.09.2019 г.

После доработки 15.09.2019 г.

Принята к публикации 18.09.2019 г.

Методом молекулярной динамики исследуется разрушение псевдографенов – аллотропных форм углерода, которые представляют собой модификации графена с высокой плотностью периодически распределенных дисклинаций с нулевым полным зарядом. Дисклинации в псевдографенах связаны с несобственными углеродными кольцами, то есть кольцами, состоящими из 4, 5, 7 или 8 звеньев, в отличие от собственных 6-звенных углеродных колец, составляющих идеальную кристаллическую решетку графена. Псевдографены, обладающие значительным избытком энергии относительно графена, демонстрируют существенное (до 50%) снижение критического напряжения на разрыв по сравнению с бездефектным графеном.

Ключевые слова: псевдографен, графен, разрушение, дисклинация, собственное и несобственное углеродное кольцо, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0572329920010146

1. Введение. Открытие графена в начале XXI века [1] положило основу огромному числу исследований двумерных (2D) кристаллических объектов, см., например, обзоры [2, 3] и ссылки в них. Такой интерес обусловлен тем, что 2D кристаллы обладают уникальными физическими свойствами, что может быть использовано для создания электронных и оптоэлектронных приборов нового типа [4, 5]. Однако, например, графен демонстрирует не только важные особенности в переносе носителей электрического заряда (электронов), но и выдающиеся механические свойства. Модуль Юнга графена согласно экспериментальным данным [6] и результатам теоретических расчетов [7] оказывается порядка 1 ТПа; при этом графен обладает нелинейным упругим поведением [8]. При комнатной и более низких температурах бездефектный графен разрушается хрупко при напряжениях от 100 до 130 ГПа в зависимости от условий нагружения [9]. Отмеченные факты делают графен исключительно перспективным материалом для нанобъектов [10], подверженных механическому воздействию, а также в качестве армирующего элемента в композитах [11].

В последнее время специальное внимание исследователей привлекают и другие 2D аллотропные фазы углерода – псевдографены или псевдографеновые кристаллы (ПГК) [12–14], составленные, как и графен, из атомов углерода и также обладающие периодической кристаллической структурой. Отличие ПГК от графена связано с присутствием в его структуре несобственных 4-, 5-, 7-, 8-звенных углеродных колец, в то время как в гексагональной решетке графена имеются только собственные 6-звенные углеродные кольца. Изолированные несобственные углеродные кольца в графене

можно рассматривать как клиновые дисклинации [15–17]. Как показано в этих работах, появление в решетке графена, например, несобственного 5-звенного углеродного кольца эквивалентно возникновению положительной клиновой дисклинации с мощностью (зарядом) $+\pi/3$, а изолированное несобственное 7-звенное кольцо ассоциируется с отрицательной клиновой дисклинацией с мощностью (зарядом) $-\pi/3$. Использование дисклинационного подхода оказывается весьма эффективным при анализе свойств графена с дефектами [16–18].

Отметим, что в качестве одного из первых ПГК был теоретически предложен и изучен фаграфен – 2D углеродный кристалл, имеющий в своей структуре в равном количестве 5 и 7-звенные и вкрапленные 6-звенные кольца [12]. В предыдущих работах [16–18] нами были проанализированы структурные и энергетические характеристики различных ПГК. Однако механические свойства ПГК до сих пор не изучались; в настоящей работе мы устраним данный пробел.

2. Моделирование структуры ПГК и процесса разрушения. Для моделирования структуры ПГК и процесса их разрушения был использован метод молекулярной динамики (МД) [19], который в приложении к графену и ПГК заключается в отслеживании эволюции атомной структуры 2D кристалла во времени и пространстве. Реализация метода МД требует задания потенциальной функции – потенциала межатомного взаимодействия. Для исследования аллотропных форм углерода, включая графен, обычно применяются потенциальные функции AIREBO [20] или Tersoff [21]; первая из них использовалась в нашей работе. При описании процесса разрушения графена параметр обрезания потенциала играет огромную роль [22], поскольку его некорректный выбор может привести к неправдоподобным результатам. Радиус обрезания потенциала был выбран равным 2.0 \AA , см. работы [23, 24]. Моделирование проводилось в программном пакете LAMMPS [25], а визуализация полученных результатов – в пакете OVITO [26]. При моделировании использовались периодические граничные условия. Температура системы полагалась равной 300 К. Шаг по времени был равен 0.1 фс , а скорость нагружения – 0.01% от начального размера кристалла за 1 пс . Для расчета атомного объема листа в качестве высоты была принята толщина монослоя графена в релаксированном состоянии – 3.4 \AA . Растяжение шло вдоль образца (направление x), поэтому диаграмма нагружения строилась для компоненты σ_{xx} , поскольку остальные компоненты напряжений были незначительны. Перед моделированием процесса деформирования производилась минимизация энергии листа графена алгоритмом сопряженного градиента Полака–Рибьера [27].

В качестве теста был смоделирован процесс разрушения бездефектного графена. На рис. 1 показаны стадии изменения структуры кристалла графена при его растяжении. Видно, что деформация кристалла идет полностью упруго (без образования дефектов) практически вплоть до разрушения (рис. 1a). При деформациях, близких к критическим ($\epsilon = 27.9\%$), в срединной области кристалла наблюдаются множественные оборванные связи, образуются микропоры, сливающиеся в микротрещины (рис. 1b). При достижении деформации 28.0% и напряжения 112 ГПа процесс заканчивается полным разделением графенового листа на отдельные части (рис. 1c). Диаграмма растяжения бездефектного графена в координатах деформация–напряжение (ϵ – σ) приведена на рис. 2. Полученные данные совпадают со значениями, найденными другими исследователями [28–45]: критическое напряжение разрушения 70 – 120 ГПа при деформации 12 – 32% .

Нами исследовалось деформирование, приводящее к разрушению ПГК (PGC), которые обозначаются согласно номенклатуре, предложенной в работе [16], как ПГК 5-7A, 5-7B, 5-8-5A, 5-8-5B и 5-8-5C. Выбранные для анализа ПГК обладают различными структурными и энергетическими характеристиками, которые детально изучены в работах [16, 18]. В частности, наименьшую энергию, приходящейся на 1 атом углерода (0.257 эВ/атом), демонстрирует ПГК 5-7A (фаграфен).

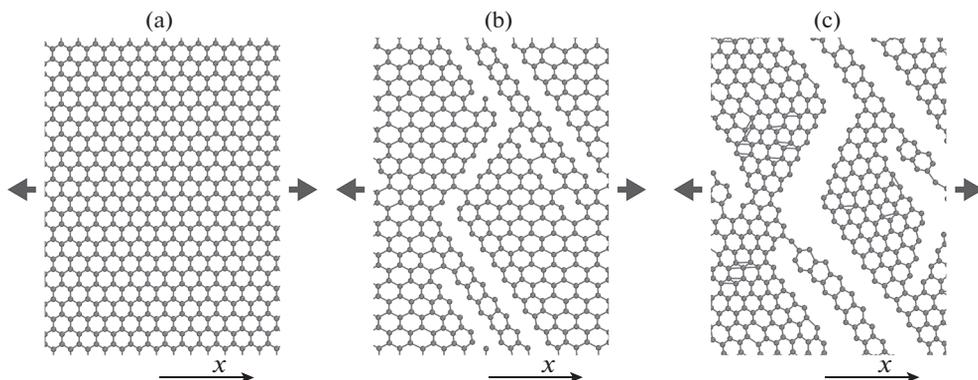


Рис. 1

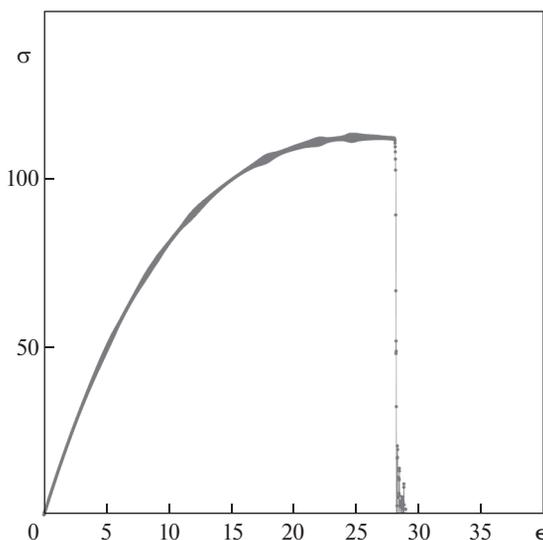


Рис. 2

Изменения, происходящие в структуре деформируемых ПГК, представлены на рис. 3–7 для соответствующих ПГК. Оказывается, что для фаграфена (рис. 3) деформирование и разрушение развивается по сценарию, схожему со сценарием для графена. Деформация является упругой, и никакие дефекты не образуются, вплоть до начала разрушения (рис. 3а, 3б). При деформации 16.65% начинается процесс разрыва связей с созданием пор и микротрещин, одна из которых распространяется в кристалле (рис. 3б), а при деформации 16.8% процесс заканчивается полным разделением ПГК (рис. 3с).

Процесс разрушения ПГК 5-7В проиллюстрирован на рис. 4. Деформация происходит бездефектно вплоть до 14.6%, когда наблюдается разрыв связей (рис. 4б) и при $\epsilon = 14.9\%$ происходит образование пор (рис. 4с) с их дальнейшим распространением по кристаллу вплоть до $\epsilon = 19.4\%$ (рис. 4д). Также, как и у графена, они располагаются

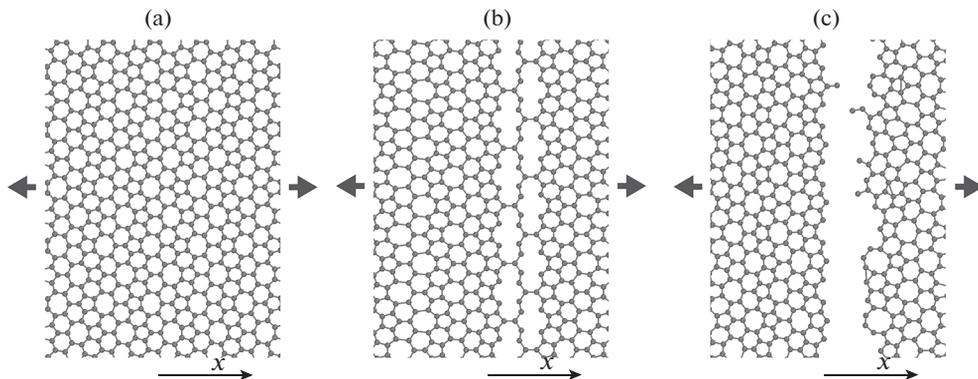


Рис. 3

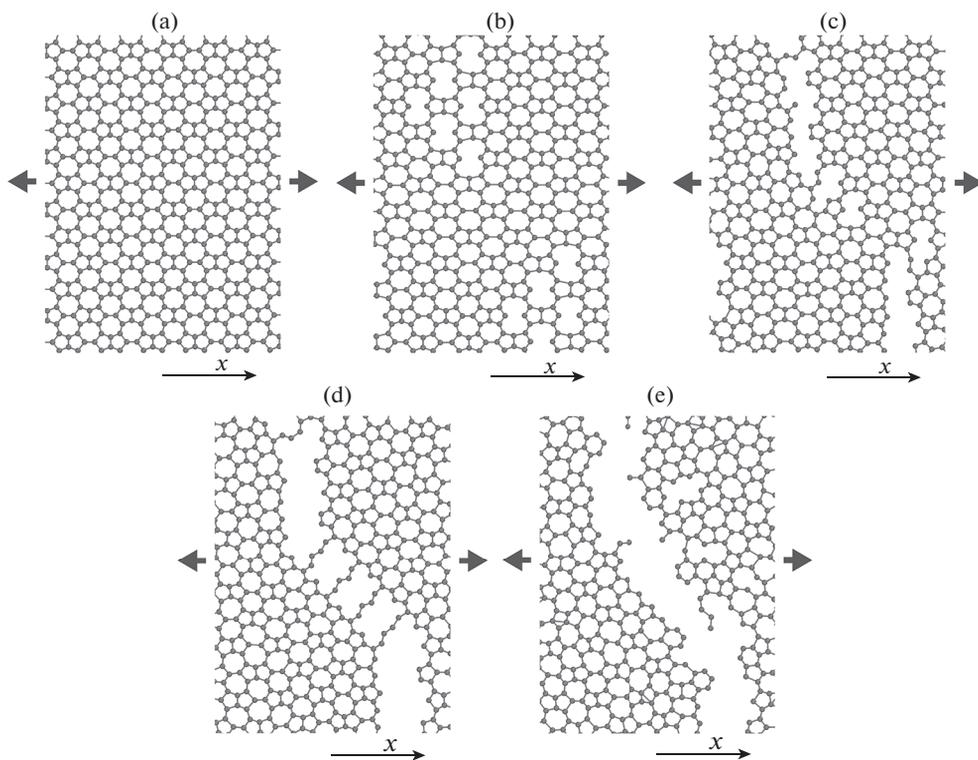


Рис. 4

не перпендикулярно оси растяжения, но под углом $\sim 30^\circ$ к оси y (рис. 4d). После этого идет постепенный разрыв цепочек атомов (перемычек между порами), кристалл разрушается при 23.5% (рис. 4е).

Для ПГК 5-8-5А, 5-8-5В и 5-8-5С, обладающих более рыхлой и высокоэнергетической исходной структурой с 8-звенными углеродными кольцами, деформация также

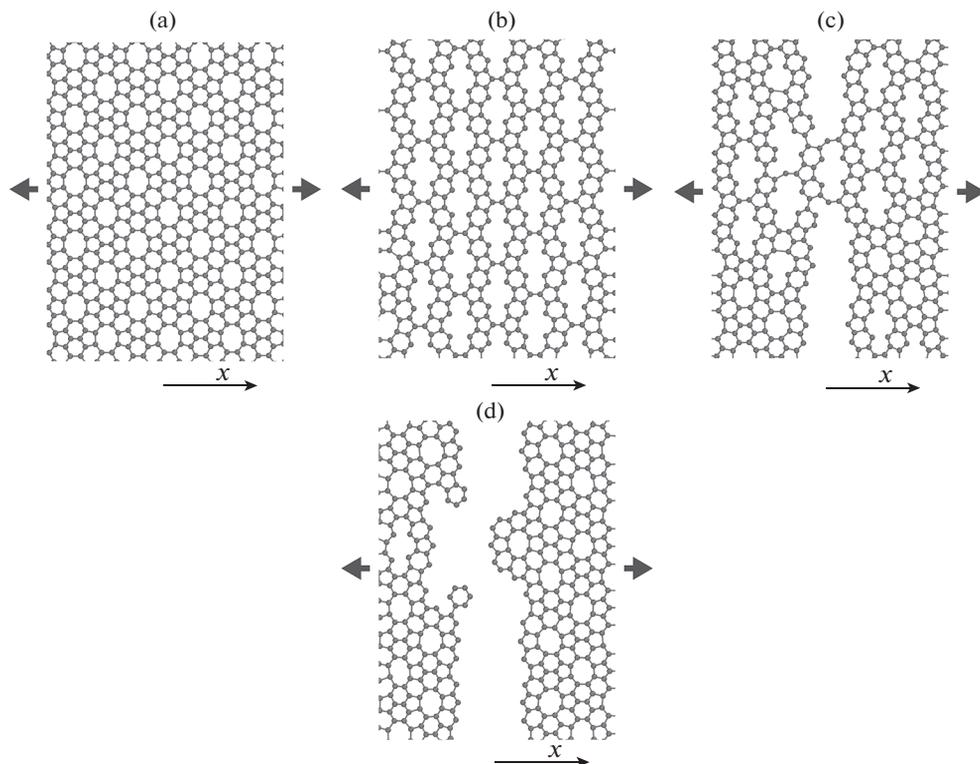


Рис. 5

развивается в основном в рамках упругой ветви, однако, имеется стадия образования множественных пор и трещин, которые объединяются в магистральную трещину уже в режиме разупрочнения, см. рис. 5–7.

Деформация ПГК 5-8-5А (рис. 5) происходит бездефектно вплоть до 15.6%, когда наблюдается разрыв связей (рис. 5b). Дальнейшее деформирование кристалла (рис. 5c) приводит к разрыву связей и увеличению пор до полного разрушения кристалла при $\epsilon = 18.7\%$ (рис. 5d).

Процесс разрушения псевдографена 5-8-5В представлен на рис. 6. При деформациях менее 14.6% образование дефектов не наблюдается. При дальнейшем разрушении кристалла идет разрыв связей с образованием пор (рис. 6b), их быстротекущее укрупнение (рис. 6c), и разрушение при 15.1% (рис. 6d).

Характер разрушения псевдографена 5-8-5С идет аналогично разрушению ПГК 5-8-5В, и представлен на рис. 7. Бездефектная деформация наблюдается до 15%, с последующим разрывом связей, формированием и объединением пор (рис. 7b), пока кристалл не достигнет деформаций $\epsilon = 15.5\%$, когда наблюдается стремительное разрушение кристалла (рис. 7c).

Рассчитанные диаграммы растяжения ПГК приведены на рис. 8. На вставке обозначена номенклатура исследованных псевдографенов. Согласно диаграммам, разрушение ПГК идет в большинстве случаев хрупко, т.е. без зарождения дефектов вплоть до критических деформаций. После появления первых дефектов процесс разрушения развивается лавинообразно, а стадия разупрочнения реализуется при очень низких напряжениях.

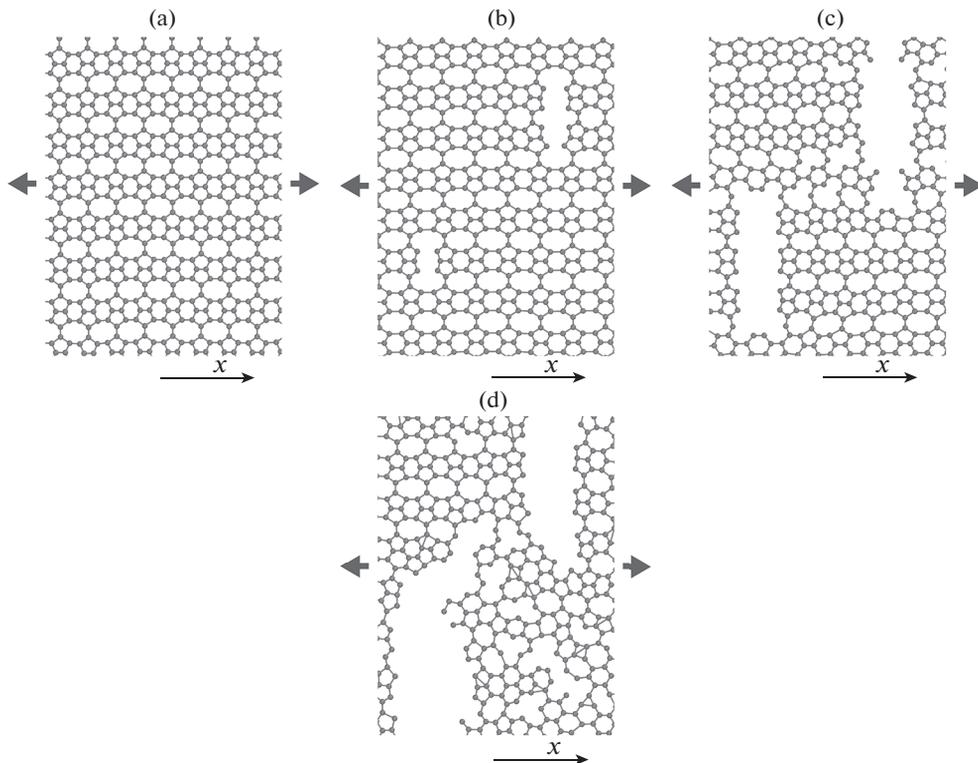


Рис. 6

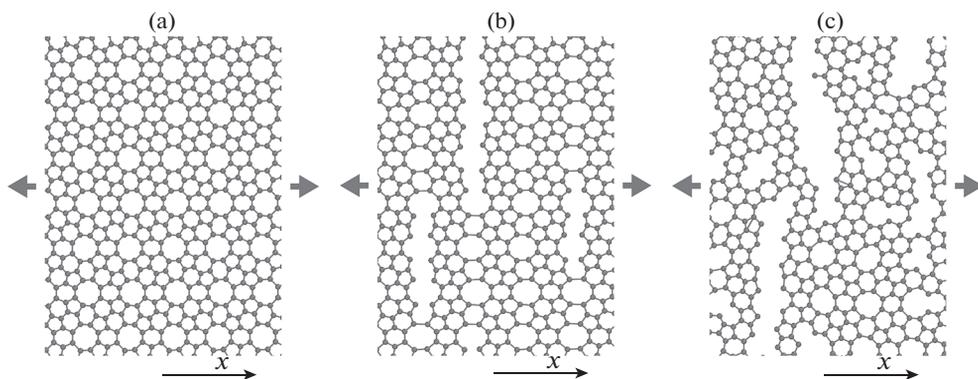


Рис. 7

Среди исследованных псевдографенов самым прочным оказывается ПГК 5-7А – фаграфен, который, как было отмечено выше, является и самым низкоэнергетическим. В целом для ПГК наблюдается снижение критического напряжения на разрыв до значений 40–70 ГПа по сравнению с 112 ГПа для бездефектного графена.

Дальнейшие исследования разрушения псевдографенов и графена с изолированными дисклинациями будут включать выявление роли концентраторов напряжений в

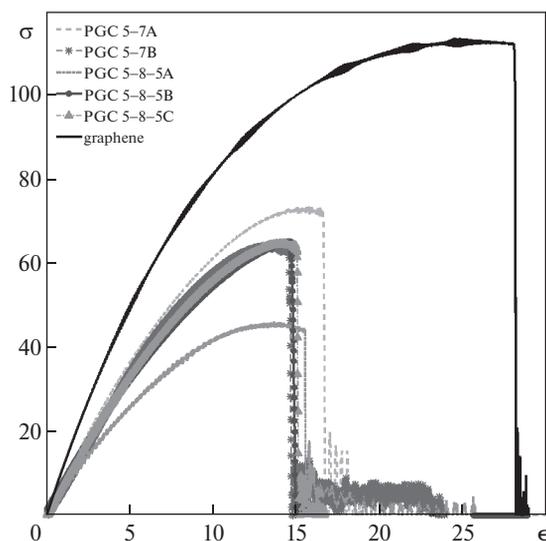


Рис. 8

виде исходных пор или неоднородностей в распределении дисклинационных дефектов. Возможно, в этих случаях будет реализовываться квазихрупкий или вязкий механизм разрушения 2D углеродных кристаллов, связанный с зарождением дислокаций, эквивалентных диполям дисклинаций.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках проекта 18-01-00884 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S. et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. V. 306. № 5696. P. 666–669.
2. *Kaashjerg K., Thygesen K.S., Jacobsen K.W.* Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS₂ from first principles // *Physical Review B*. 2012. V. 85. № 11. P. 115317.
3. *Golberg D. et al.* Boron nitride nanotubes and nanosheets // *ACS nano*. 2010. V. 4. № 6. P. 2979–2993.
4. *Yang H. et al.* Graphene barristor, a triode device with a gate-controlled Schottky barrier // *Science*. 2012. V. 336. № 6085. P. 1140–1143.
5. *Xia F. et al.* Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor // *Nano letters*. 2009. V. 9. № 3. P. 1039–1044.
6. *Lee C. et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science*. 2008. V. 321. № 5887. P. 385–388.
7. *Jiang J.W., Wang J.S., Li B.* Young's modulus of graphene: a molecular dynamics study // *Physical Review B*. 2009. V. 80. № 11. P. 113405.
8. *Grima J.N. et al.* Tailoring graphene to achieve negative Poisson's ratio properties // *Advanced Materials*. 2015. V. 27. № 8. P. 1455–1459.
9. *Jensen B.D., Wise K.E., Odegard G.M.* Simulation of the elastic and ultimate tensile properties of diamond, graphene, carbon nanotubes, and amorphous carbon using a revised ReaxFF parametrization // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015. V. 119. № 37. P. 9710–9721.
10. *Baradaran S. et al.* Mechanical properties and biomedical applications of a nanotube hydroxyapatite-reduced graphene oxide composite // *Carbon*. 2014. V. 69. P. 32–45.

11. *Huang X. et al.* Graphene-based composites // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. № 2. P. 666–686.
12. *Wang Z. et al.* Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones // *Nano letters*. 2015. V. 15. № 9. P. 6182–6186.
13. *Tang C.P., Xiong S.J.* A graphene composed of pentagons and octagons // *AIP Advances*. 2012. V. 2. № 4. P. 042147.
14. *Sharma B.R., Manjanath A., Singh A.K.* Pentahexoctite: A new two-dimensional allotrope of carbon // *Scientific Reports*. 2014. V. 4. P. 7164.
15. *Harris W.F.* Disclinations // *Scientific American*. 1977. V. 237. № 6. P. 130–145.
16. *Rozhkov M.A. et al.* Disclination ensembles in graphene // *Low Temperature Physics*. 2018. V. 44. № 9. P. 918–924.
17. *Romanov A.E., Rozhkov M.A., Kolesnikova A.L.* Disclinations in polycrystalline graphene and pseudo-graphenes. Review // *Letters on Materials*. 2018. V. 8. № 4. P. 384–400.
18. *Rozhkov M.A. et al.* Evolution of Dirac Cone in Disclinated Graphene // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2018. V. 57. № 2. P. 137–142.
19. *Alder B.J., Wainwright T.E.* Phase transition for a hard sphere system // *The Journal of Chemical Physics*. 1957. V. 27. № 5. P. 1208–1209.
20. *Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.* A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. V. 112. № 14. P. 6472–6486.
21. *Tersoff J.* New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // *Physical Review B*. 1988. V. 37. № 12. P. 6991.
22. *Shenderova O.A. et al.* Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond // *Physical Review B*. 2000. V. 61. № 6. P. 3877.
23. *Zhao H., Min K., Aluru N.R.* Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension // *Nano letters*. 2009. V. 9. № 8. P. 3012–3015.
24. *Chu Y., Ragab T., Basaran C.* The size effect in mechanical properties of finite-sized graphene nanoribbon // *Computational Materials Science*. 2014. V. 81. P. 269–274.
25. LAMMPS [Официальный сайт]. URL: <http://lammps.sandia.gov>.
26. OVITO – The Open Visualization tool [Официальный сайт]. URL: <http://www.ovito.org/>.
27. *Polak E., Ribiere G.* Note sur la convergence de methodes de directions conjuguees // *Revue Française d'Informatique et de Recherche Opérationnelle, Série Rouge*. 1969. V. 3(1) P. 35–43.
28. *Zhao H., Min K., Aluru N.R.* Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension // *Nano letters*. 2009. V. 9. № 8. P. 3012–3015.
29. *Dewapriya M.A.N., Rajapakse R., Phani A.S.* Molecular dynamics simulation of fracture of graphene // 13th International Conference on Fracture 2013 (ICF13). 2013. V. 1. P. 847–852.
30. *Kochnev A.S., Ovid'ko I.A., Semenov B.N.* Tensile strength of graphene containing 5-8-5 defects // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2014. V. 37. № 1/2. P. 105–110.
31. *Kiselev S.P., Zhirov E.V.* Molecular dynamics simulation of deformation and fracture of graphene under uniaxial tension // *Physical Mesomechanics*. 2013. V. 16. № 2. P. 125–132.
32. *Zhang Y.Y., Gu Y.T.* Mechanical properties of graphene: Effects of layer number, temperature and isotope // *Computational Materials Science*. 2013. V. 71. P. 197–200.
33. *Chen M.Q. et al.* Effects of grain size, temperature and strain rate on the mechanical properties of polycrystalline graphene – A molecular dynamics study // *Carbon*. 2015. V. 85. P. 135–146.
34. *Pei Q.X., Zhang Y.W., Shenoy V.B.* Mechanical properties of methyl functionalized graphene: a molecular dynamics study // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. № 11. P. 115709.
35. *Cao G.* Atomistic studies of mechanical properties of graphene // *Polymers*. 2014. V. 6. № 9. P. 2404–2432.
36. *Jhon Y.I. et al.* Grain boundaries orientation effects on tensile mechanics of polycrystalline graphene // *RSC Advances*. 2013. V. 3. № 25. P. 9897–9903.
37. *Mortazavi B., Ahzi S.* Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: A molecular dynamics study // *Carbon*. 2013. V. 63. P. 460–470.

38. *Zhang Y.Y., Pei Q.X., Wang C.M.* Mechanical properties of graphynes under tension: a molecular dynamics study // *Applied Physics Letters*. 2012. V. 101. № 8. P. 081909.
39. *Liu T.H., Pao C.W., Chang C.C.* Effects of dislocation densities and distributions on graphene grain boundary failure strengths from atomistic simulations // *Carbon*. 2012. V. 50. № 10. P. 3465–3472.
40. *Галашев А.Е., Рахманова О.Р.* Устойчивость графена и материалов на его основе при механических и термических воздействиях // *Успехи физических наук*. 2014. Т. 184. № 10. С. 1045–1065.
41. *Xu L., Wei N., Zheng Y.* Mechanical properties of highly defective graphene: from brittle rupture to ductile fracture // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. № 50. P. 505703.
42. *Sun X. et al.* Effects of vacancy defect on the tensile behavior of graphene // *Theoretical and Applied Mechanics Letters*. 2014. V. 4. № 5. P. 051002.
43. *Dewapriya M.A.N., Rajapakse R., Phani A.S.* Atomistic and continuum modelling of temperature-dependent fracture of graphene // *International Journal of Fracture*. 2014. V. 187. № 2. P. 199–212.
44. *Han J., Pugno N.M., Ryu S.* Nanoindentation cannot accurately predict the tensile strength of graphene or other 2D materials // *Nanoscale*. 2015. V. 7. № 38. P. 15672–15679.
45. *Daly M., Reeve M., Singh C.V.* Effects of topological point reconstructions on the fracture strength and deformation mechanisms of graphene // *Computational Materials Science*. 2015. V. 97. P. 172–180.